

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05294613 A**

(43) Date of publication of application: **09.11.93**

(51) Int. Cl.

C01F 7/02
H01L 23/10
// C04B 35/10
C08K 7/18
C09C 3/00

(21) Application number: **03339913**

(22) Date of filing: **28.11.91**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **ODA YUKIO**
OGAWA JUN

(54) **SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain spherical corundum particles having low grinding and abrading power of the particle without lowering the characteristic thermal conductivity, electrical insulation, hardness, etc., of corundum particle and suitable for electric parts.

CONSTITUTION: The objective spherical corundum particle has a single particle maximum diameter of $\leq 1507\mu\text{m}$, an average particle diameter of $5\text{--}35\mu\text{m}$ and an α -ray emission rate of $\leq 0.01\text{c/cm}^2\cdot\text{hr}$ and free from cutting edge.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(2)

(b) 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-294613

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/02		G 9040-4G		
		Z 9040-4G		
H 0 1 L 23/10		B		
// C 0 4 B 35/10		Z 8924-4G		
C 0 8 K 7/18	K C L	7242-4J		

審査請求 有 発明の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-339913

(22) 出願日 平成3年(1991)11月28日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 小田 幸男

神奈川県藤沢市長後1230-4

(72) 発明者 小川 純

神奈川県川崎市中原区北谷町95-1 昭和
電工上平間寮

(74) 代理人 弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 球状コランダム粒子

(57) 【要約】

【目的】 コランダム粒子固有の特性である熱伝導率、電気絶縁性、硬度などを損うことなく、粒子の研削、研磨力が少なく電子部材用途に適した球状コランダム粒子を得る。

【構成】 単一粒子が最大径150 μm 以下、平均粒子径5~35 μm であり、かつカッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子であり、 α 線放射量は0.01 $\text{c}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単一粒子が最大径150 μm 以下、平均粒子径5～35 μm であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子。

【請求項2】 単一粒子が最大径150 μm 以下、平均粒子径5～35 μm であり、かつカッティングエッジを有しない形状であって、 α 線放射量が0.01 $\text{c}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下であることを特徴とする球状コランダム粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカッティングエッジを有しない球状コランダム粒子に係り、電子部品の封止材料充てん剤、仕上げラッピング材の原料、耐火物、ガラス、セラミックスおよびそれらを含む複合材における球状骨材に有用な低研磨性、かつフロー特性に優れた球状コランダム粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子部品が小型化高容量化するの
 10 にもなって放熱性の優れたゴム・プラスチック系の絶縁材料の要求が増加し、充てん剤として熱伝導の大きなアルミナが注目され、熔融シリカや結晶性シリカに代って使用されはじめている。特にICなど半導体の封止材料用途では、平均粒子径が5 μm 以上好ましくは10 μm 以上で、かつ1 μm の微粒から44 μm 以上の粗粒まで幅広い粒度分布の粗粒が要求される。かつコランダム(α アルミナ)はモース硬度が大きい
 20 ため、機械装置の摩耗が激しいことが知られている。そのため粒子の形状としてカッティングエッジのない丸味のある球状のものが望まれる。また、キャスト
 30 可能な耐火物用途では従来から使用されている不規則形状の骨材粒子と微粒子を球形ないしは球状化することにより、キャスト材料の低水分流動性の改善、焼成収縮率の低下、耐熱クラック性の改良が図られており、その材料のひとつとして平均粒子径が5 μm 以上好ましくは10 μm 以上の球状のコランダム粒子が要求されている。

【0003】 斯様なコランダム粒子として電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品が知られているがいずれも鋭いカッティングエッジをもつ不規則形状の粒子であり、それ故に研削、研磨材として有用である。又、球状アルミナ粒子を製造する方法として、パイヤー法のアルミナを高温プラズマや酸水素炎中に噴射し、熔融させ急冷することにより球形化するいわゆる溶射法が知られている。しかし、この方法は、熱原単位が大きく、経済的でないばかりか、得られるアルミナは α - Al_2O_3 (コランダム)が主成分ながら、 δ - Al_2O_3 などを副成分として含有するのが通例である。これらの副成分の混在は、アルミナの熱伝導率を小さくする原因になり好ましくない。

【0004】 かかる従来法の問題点を解決するため、粒
 40

径が5 μm 以上の規則形状の α - Al_2O_3 (コランダム)粒子を作るために、2、3の新しい方法が提案されている。例えば特公昭60-33763号によれば、高ナトリウム含有の水酸化アルミニウムを予備脱水後、特定の鉱化剤を添加し、ロータリー・キルンで焼成し粗大粒のアルミナを得る方法が開示されている。又、特開昭58-181725号には、乾式吸収アルミナに弗素および/又は、硼素を含む鉱化剤を加え、ロータリー・キルンの焼成により、同様のアルミナ粗粒が得られることが示されている。しかるに、これらの方法で作られる粗粒アルミナの形状は前記特開昭58-181725号明細書の図面(顕微鏡写真)に例示される如く、規則的なカッティングエッジを有するもので丸味のある球状のものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 コランダムはモース硬度が大きく、プラスチックやゴムその他の材料に混合充てんするさいに、あるいはアルミナ粒子を充てんした複合材料を成形・加工するさいに、混練・成形加工装置を著しく損傷することが知られている。特にIC、LSI、VLSI等の電子部品の樹脂封止材料の充てん剤として、既存のアルミナ(特に研磨剤や耐火物に使われている電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品)を利用しようとすると、その鋭いカッティングエッジのため研削、摩耗が激しくかつ、ボンディング・ワイヤーや半導体素子を損傷することが大きな欠点となっている。

【0006】 かかる欠点はIC、LSI、VLSI等の樹脂封止材に限らず、広く電子部品の電気絶縁用樹脂や、構造材料用のエンジニアリングプラスチックにアルミナを充てんし、熱伝導率や耐摩耗性を改善する用途目的にとって大きな障害となっている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記した現状にかんがみ熱伝導率や電気絶縁性、硬度などコランダム粒子固有の特性を損うことなく、粒子の研削、研磨力の少ない充てん剤用あるいは骨材用コランダムの開発を目的として種々研究した結果本発明に到達したものである。

【0008】 すなわち、本発明の要旨は、単一粒子が最大径150 μm 以下、平均粒子径5～35 μm であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子でありさらに必要に応じて上記粒子の α 線放射量が0.01 $\text{c}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下であることを特徴とする球状コランダム粒子である。

【0009】 本発明者らは、従来から研磨材や耐火物の細骨材に使用されている電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品で、平均粒子径が5～35 μm 、好ましくは10～25 μm の範囲にある粒度のもの(例えば、昭和電工(株)製RW220F、SRW325Fなど)が、現在、電子部品の封止材料の充てん剤として用いら

3

れている溶融シリカあるいは結晶性シリカ (α -SiO₂) の粉碎品の粒度分布とほぼ同じような分布を有することに注目した。これらのアルミナは、溶融または1500℃～1850℃の高温で熱処理されているためアルミナの結晶が十分に発達しその粉碎物は充てん剤として望ましい粒度分布を有するものの前述した如く粉碎工程において鋭いカッティングエッジが生成されるため充てん剤として実用化されていない。

【0010】そこで本発明者らはこれらの粗粒の粒度分布を維持しつつ、粒子形状の改良について鋭意研究した結果、ハロゲン化合物、硼素化合物等、アルミナの鈍化剤あるいは結晶成長剤として従来から知られている公知の薬剤を電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品に少量添加し1000℃～1550℃の温度で加熱処理する方法により、これらアルミナ粗粒子の鋭い角すなわちカッティングエッジが減少し、同時に形状が球状化することを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【0011】本発明において出発原料として用いられるアルミナ粗粒は、公知の方法で製造される電融アルミナあるいは焼結アルミナのいずれでも良く、電融あるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度分布は沈降法による平均粒子径が5 μ mないし35 μ m、好ましくは10 μ mないし25 μ mの範囲のもので最大粒子径は150 μ mを超えず、好ましくは74 μ m以下である。平均径が5 μ m以下の場合は、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるため本発明を適用する必要がない。又、原料の平均径が、35 μ m以上、あるいは150 μ mより大きな粒子が増えると、粗粒のカッティングエッジの減少が不十分になるため好ましくない。

【0012】又、粗粒の球状化を促進するために予めアルミナ水和物特に水酸化アルミニウムやアルミナ・ゲルあるいは熱反応性の良い微粒アルミナを電融アルミナあるいは焼結アルミナに混合して加熱処理することが有効であることが見出された。経済的な観点からはパイヤー法水酸化アルミニウム(ギブサイト結晶)が好ましくその平均粒子径10 μ m以下のものが最適である。本発明者等の観測によるとかかる球状化促進剤は、後述する薬剤と相乗的に粗粒アルミナに作用し、不規則的な鋭いカッティングエッジに選択的に吸収され球状化するという驚くべき現象が認められた。さらに副次的な効果として特に水酸化アルミニウムあるいはアルミナゲルのようなアルミナ水和物を添加することにより、熱処理物の集塊の凝集力が弱くなり、一次粒子への解砕が容易になるという特徴が認められた。

【0013】かかる球状化促進剤の最適添加量は、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度により異なるが水酸化アルミニウムを添加する場合、5wt%乃至100wt%(アルミナ換算、電融アルミナあるいは焼結アルミナに対する割合)が好ましい。5wt%以下では集

4

塊の凝集力が強くなり、又、100wt%を超えると過剰の水酸化アルミニウムが遊離した微粒のアルミナとして製品中に混入するので好ましくない。

【0014】熱処理時に添加する薬剤としては、アルミナの結晶成長促進剤として公知の単独又は、併用されたハロゲン化合物、特に NaF、CaF₂ のとき弗素化合物及び/又はMgF₂、Na₃AlF₆、B₂O₃、H₃BO₃、mNa₂O・nB₂O₃、硼弗素化合物などの硼素化合物が良く、特に弗化合物と硼素化合物の併用、もしくは硼弗素化合物が好ましい。薬剤の添加量は、加熱温度、炉内の滞留時間、加熱炉の種類により異なるが効果的な添加濃度は全アルミナ分に対して0.1～4.0重量%であることが認められた。

【0015】加熱炉の種類としては単窯、トンネル窯、ロータリーキルンのような公知の手段でよく、加熱温度は水酸化アルミニウムなどアルミナ水和物を共存させる場合はそれが α -アルミナに実質的に転化する温度、すなわち約1150℃以上でなければならず、共存しない場合は1000℃以上の温度で本発明の目的は達成される。いずれの場合でも、特に好ましい加熱処理温度範囲は1350℃以上、1550℃以下である。1550℃以上の温度になると、水酸化アルミニウムの共存下でも集塊の凝集力が強くなり、一次粒子への解砕が容易に進まなくなる。

【0016】加熱炉の滞留時間は加熱温度によって異なるが粒形が球状化するためには、30分以上、好ましくは1時間ないし3時間程度の滞留時間が必要である。かかる方法により、製造された球状アルミナ粒子は、二次凝集粒の形態をとるため、公知の粉碎手段、例えばボールミル、振動ミル、ジェット・ミルなどにより、短時間の解砕を経て所望の粒度分布の球状コランダム粒子が得られる。

【0017】又、上記の製法においてウラン、トリウム等の放射性元素の含有量の少ない電融アルミナ又は焼結アルミナと球状化促進剤である水酸化アルミニウム等を用いることにより低 α 線放射量の球状コランダム粒子を製造することができる。 α 線放射量の少ない(0.01c/cm²・hr)球状アルミナは高集積度IC、LSI、VLSIの樹脂封止材フィラーとして用いる場合、 α 線によるメモリー素子の誤動作(いわゆるソフト・エラー)を防止する目的のために特に有用である。上記のごとく本発明の要旨は次の如くである。

【0018】

【実施例】以下、本発明について実施例をあげて説明する。

(実施例1)市販の焼結アルミナ粉碎品(昭和電工(株)製SRW-325F、平均粒径12 μ m、最大粒子径48 μ m)1000gに対して試薬級の無水弗化アルミニウムおよび硼酸を、それぞれ20gづつ添加、混合し、アルミナセラミック質耐熱容器に装入し、カンタ

5

ル電気炉内にて温度1450℃、3時間加熱後、炉から取り出した焼成物について硬度を評価し、更にこの焼成物を振動ボールミル（川崎重工業（株）製SM0.6、焼成物100gと10mmφHDアルミナ・ボール1000gを装入）にて30分間、解砕し、この解砕物の全Na₂O含有量を求め、また粒度分布をレーザ回折法（シーラス）により求めると共に走査電子顕微鏡写真Z撮像（倍率2500）した。その結果を表1、実施例1の欄および第1図に示す。

【0019】（実施例2）市販の粉砕電融アルミナ（昭和電工（株）製RW-92（325F）、平均粒径13μm、最大粒径48μm）を用い、添加物および配合量および方法は実施例1と同様にして焼成物およびその解砕物を得た。この焼成物の硬度および解砕物の全Na₂O

6

含有量、粒度分布、α-アルミナ粒子および形状について実施例1と同様の方法にて求めた結果を表1、実施例2の欄および第2図に示した。

【0020】（比較例1）実施例1と同一の焼結アルミナ粉砕品を、薬剤を添加することなく単独にて実施例1と同一条件にて加熱処理して焼成物およびその解砕物を得た。これらの試料について実施例1と同様に評価した結果を表1、比較例1の欄および第3図に示した。

【0021】（比較例2）実施例2と同一の粉砕電融アルミナを、薬剤添加することなく単独にて実施例2と同一条件にて加熱処理して得た焼成物および解砕物の評価結果を表1、比較例2の欄および第4図に示した。

【0022】

【表1】

実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
SRW (325F) AlF ₃ 2% H ₂ SO ₄ 2%	RW-92 (325F) 同左 同左	SRW (325F) なし	RW-92 (325F) なし
1450℃×3時間			
原料 結晶成長剤			
加熱条件	1450℃×3時間		
焼成物の硬さ	やや硬い	同左	同左
全ナトリウム分 (Na ₂ O) %	0.01	0.01	0.15
粒度分布 *2			
+32μm (%)	9	12	8
-10μm (%)	25	20	43
平均粒径 (μm)	16.0	18.5	13.0
α-Al ₂ O ₃ 粒子 *3			
大きさ	5~50μm	同左	1~50μm
形状	球状	球状	不規則形状
分析値 *1			

*1 振動ポットミルにより30分解砕した試料についての分析値。

※2 レーザー回折法(シーラス)による。

※3 走査型電子顕微鏡による。

【００２３】以上の結果から本発明のコランダム粒子（実施例１および２）は平均粒径１６．０μm、最大粒径５０μmであり（表１）、また第１図、第２図に示すごとく大きさが５μm ないし５０μm の丸味のある球状のα-アルミナ（コランダム）粒子として得られている。一方、比較例１および２の試料は加熱処理前後において形状変化は認められず、鋭いカッティングエッジを有する不規則形状の粒子であることが認められる。以上実施例および比較例によってみれば、本発明の粒子は従来品である、鋭いカッティングエッジを有する不規則形状と全く異なり、粒形の揃ったカッティングエッジのない球状コランダム粒子であることは明らかである。

【0024】（実施例3）実施例1と同様の焼結アルミ
40 ナに対して平均径1 μm の微粒水酸化アルミニウムを1
0%（アルミナ換算で外割りの重量%）を添加、混合し
実施例1と同じ種類と量の薬剤を添加し、同様の方法に
て焼成、解砕した試料を得た。これについて実施例1と
同様の評価を行った結果、表2、実施例3の欄に示す成
績を得た。

【0025】（実施例4）実施例3において水酸化アルミニウムの添加量を17%とし、他は実施例3と同様の方法で得た試料の成績を表2、実施例4の欄に示す。

【0026】（実施例5）実施例3において水酸化アル
50 ミニウムの添加量を30%とし、他は実施例3と同様の

方法で得た試料の成績を表2、実施例5の欄に示す。

* 2、比較例3の欄に示す。

【0027】(比較例3)実施例5において、薬剤添加せず、他は実施例5と同様の方法で得た試料の成績を表*

【0028】

【表2】

原 料	実 施 例 3	実 施 例 4	実 施 例 5	比 較 例 3
SRW325F (wt%)	100	同 左	同 左	同 左
水酸化アルミ (〃)	10	17	30	30
結晶成長剤	AlF ₃ 2% H ₃ BO ₃ 2%	同 左 同 左	同 左 同 左	な し な し
加熱条件 1450℃×3時間、				
燃成物の硬さ	柔らかい	同 左	非常に柔らかい	同 左
全ナトリウム分 (Na ₂ O) %	0.01	0.01	0.01	0.25
粒度分布	17	11	6	1
+32μm (%)	22	28	30	63
-10μm (%)	19.4	16.5	15.0	6.8
平均粒径 (μm)	5~50μm	4~50μm	3~50μm	不規則形状と微粒の混合
α-アルミナ粒子	球状	球状	球状、1部微粒	
大きさ				
形 状				
分 析 値				

【0029】上記実施例3～5および比較例3の結果によれば、薬剤を添加しない比較例3の試料は微粒水酸化アルミニウムから生成した微細なアルミナ粒子と、粗大な焼結アルミナ粒子の2成分が混じり合った状態になり、後者の粒子の形状変化は認められなかった。一方、薬剤を混合した実施例3～5の試料はいずれも水酸化アルミニウムが焼結アルミナに吸収され、粗大な丸味のある球状のコランダム粒子であった。

【0030】(実施例6) 焼結アルミナSRW325F 50

を焚口の温度を約1350℃に調節したロータリーキルンの尻部より連続的に供給しながら一方の焚口より圧縮空気をを用いて硼弗化アンモニウムを0.2重量%の濃度(アルミナに対する割合)で、炉内に噴霧した。焼結アルミナの供給量は、1000℃以上の焼成帯での滞留時間が約3時間になるように調節した。焚口から得られた焼成物を、振動ボール・ミルで15分間、解砕し、実施例1～5と同様の評価を行なった。顕微鏡で観察した粒子は大きさが約3μmないし40μmの粗大な球状粒子

であった。

【0031】（実施例7）市販の粗粒の耐火骨材グレードの焼結アルミナ（昭和電工（株）製SRW48F）を振動ボールミルにて1時間粉碎し、150メッシュ（タイラー篩、目開き104 μm ）の篩を通過させ、粗粒残分を除去したものに平均粒径約5 μm の水酸化アルミニウム*

*ウムを30重量%混合し、薬剤として無水弗化アルミニウムと硼酸とをそれぞれ2.0重量%づつ添加したものを実施例1と同様の方法にて焼成、解砕して得た試料についての評価成績を表3、実施例7の欄に示した。

【0032】

【表3】

		実施例7	実施例8
原 料		SRW 48F の粉碎品 ¹⁾	RW-92 (200F)
水酸化アルミニウム (5 μm)		30%	30%
結晶成長剤		AlF ₃ 2% H ₃ BO ₃ "	同左 "
加 熱 条 件		1450℃	3時間
焼成物の硬さ		非常に柔らかい	同左
分 析 量	全ナトリウム分 (Na ₂ O wt%)	0.02	0.02
	粒度分布		
	±32 μm (%)	26	35
	-10" (%)	12	15
	平均粒径 (μm)	21.7	25.6
	α -アルミナ粒子 大きさ 形 状	5~80 μm 球状	5~80 μm 球状

* 振動ボールミル1時間粉碎後、150Me'の篩を通過させたもの
(平均径11 μm)

【0033】（実施例8）市販の電融アルミナ（昭和電工（株）製RW-92（220F）、平均粒径28.5 μm 、最大粒径196 μm ）の150メッシュ篩下粒子に対して実施例7と同様の方法により得た試料についての評価成績を表3、実施例8の欄に示した。

【0034】なお比較のため水酸化アルミニウムを混合しない試料についても同様の試験を行なった。（表示せず）

実施例7および8の操作で水酸化アルミニウムを混合しなかったものは、焼成物の粒子同士が半融状態で結合し、ミルによる解砕が困難であったが、水酸化アルミニウムを共存させたものは容易に1次粒子まで解砕することができた。実施例7、8の試料についても、粒度分布の測定や電子顕微鏡による観察を行ない表3に示す通り、実施例7および8のいずれも粒子の大きさが5 μm ないし80 μm の球状の粗大な α -アルミナ粒子から、構成されることが確かめられた。

【0035】（実施例9）市販の低 α 線タイプのアルミ

ナ（ α 線放射量0.01c/cm²・hr以下）を、電融して得たインゴットを放射性元素のコンタミが混入しない条件で解砕・粉碎・分級して得た平均径20 μm 、最大粒子径74 μm の電融アルミナ粗大粒子（ α 線放射量0.005c/cm²・hr）に公知の方法で得た低 α 線タイプ（ α 線放射量0.005c/cm²・hr）の水酸化アルミニウム（平均径5 μm ）を30wt%混合し、薬剤として硼酸及び無水弗化アルミニウムを各々0.5wt%添加しアルミナ・セラミック質の耐熱容器に装入し、カンタル電気炉にて1500℃の温度で3時間、加熱した。焼成物を振動ボールミルで約30分間、粉碎したもののについて粒度分布、電子顕微鏡により粒子の大きさ、形状を評価したところ、大きさが3 μm ないし50 μm の球状の粗大・アルミナ粒子に変化していることを確かめた。また、この試料の α 線放射量は0.004c/cm²・hrであった。

【0036】

【発明の効果】以上により明らかな通り、本発明のアル

(8)

特開平5-294613

13

ミナ粒子は、いずれも幅広い粒度分布を有し、個々の粒子が球状の形をしており、半導体封止樹脂の用途で機械装置の摩耗が少なく、かつ成形時の流れのよいフィラーとして有用である。さらに被研削面に切削傷を生じない仕上げラッピング材の原料として、又、キャストブル耐火物やガラス、セラミックスなどの用途における粗大骨材成分としてフロー特性、強度、耐熱クラック性を改良することが期待される。

【図面の簡単な説明】

14

【図1】本発明球状コランダム粒子の電子顕微鏡写真(実施例1)。

【図2】本発明球状コランダム粒子の電子顕微鏡写真(実施例2)。

【図3】従来品コランダム粒子の走査電子顕微鏡写真(比較例1)。

【図4】従来品コランダム粒子の走査電子顕微鏡写真(比較例2)。

【図1】



10 μm

【図2】



10 μm

【図3】



10 μm

【図4】



10 μm

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 9 C 3/00

識別記号

P B P

片内整理番号

6904-4J

F I

技術表示箇所